



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106830963 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(21)申请号 201710197454.6

(22)申请日 2017.03.29

(71)申请人 西安天运新材料科技有限公司

地址 710100 陕西省西安市航天基地神舟
四路239号航创国际广场2栋103室

(72)发明人 马洋洋 王明存 殷武雄

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 王霞

(51) Int. Cl.

C04B 35/80(2006.01)

C04B 35/565(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

C04B 35/64(2006.01)

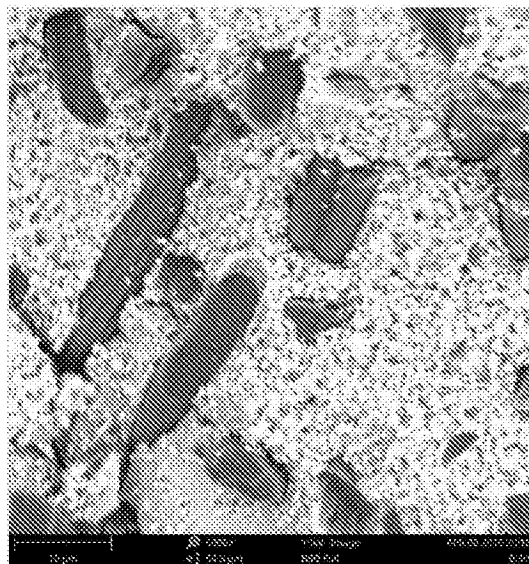
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种短切碳纤维/碳化硅复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种短切碳纤维/碳化硅复合材料及其制备方法,属于纤维增强复合材料制备技术领域。本发明采用短切碳纤维作为增韧纤维,以碳化硅前驱体为主要粘结剂和碳化硅来源,加以填料充分混合均匀,然后使用低温加压固化(先4~10MPa、100~300℃真空压制,然后于4~10Mpa、500~600℃真空压制,除去小分子,保证胚体致密性)、中高温烧结(800~1600℃下烧结)的方法制备得到短切碳纤维/碳化硅复合材料。该方法具有操作简便,烧结温度低的特点,制成的材料具有高比强度、高耐热、抗氧化性能,多种粉体的加入可满足不同使用要求。



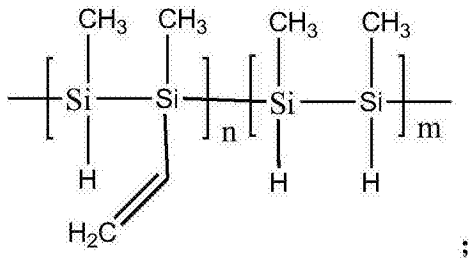
1. 一种短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 以质量份数计,取20~50份碳化硅前躯体,20~40份短切碳纤维及30~40份填料,充分混合后,加溶剂混匀制得浆料;

2) 将浆料分散均匀后倒入模具中,在4~10MPa、100~300℃的条件下真空压制1~3h,制得固化样,将固化样继续在4~10Mpa、450~600℃的条件下真空压制1~2h,制得胚体;

3) 在氮气或惰性气体保护下,将胚体于800~1600℃下烧结处理1~4h,随炉冷却,制得短切碳纤维/碳化硅复合材料。

2. 根据权利要求1所述的短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,其特征在于,所述碳化硅前躯体的结构如下:



其中, $m:n=2\sim 20$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,其特征在于,在所述碳化硅前躯体中还含有能够增加材料功能性的B、N、Al或Zr元素。

4. 根据权利要求1所述的短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,其特征在于,所述短切碳纤维为聚丙烯腈碳纤维、沥青基碳纤维或石墨纤维的一种或几种。

5. 根据权利要求1或4所述的短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,其特征在于,所述短切碳纤维的长度为0.3~3mm,直径为5~9 μm 。

6. 根据权利要求1所述的短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,其特征在于,所述填料为平均粒径为0.5~1 μm 的陶瓷微粉。

7. 根据权利要求5所述的短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,其特征在于,所述陶瓷微粉为碳化硅微粉、氮化硼微粉或氮化铝微粉中的一种或几种。

8. 根据权利要求1所述的短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,其特征在于,所述溶剂为正己烷、石油醚或甲苯。

9. 根据权利要求1所述的短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,其特征在于,步骤3)中,在氮气惰性气体保护下,将胚体自室温起,以3~20℃/min的升温速率升温至800~1600℃进行烧结处理。

10. 采用权利要求1~8中任意一项所述的方法制得的短切碳纤维/碳化硅复合材料。

一种短切碳纤维/碳化硅复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纤维增强复合材料制备技术领域,具体涉及一种短切碳纤维/碳化硅复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 碳化硅/碳纤维复合材料具有密度低、比强度高、比模量大,耐高温、耐腐蚀等优点。在航空航天、石油工业、核工业等领域有着良好的应用前景。

[0003] 现阶段连续碳纤维增加碳化硅复合材料的研究最多,关于短切碳纤维/碳化硅复合材料的研究较少。中国发明专利(公开号CN103204693A)公开了一种利用放电等离子烧结制备碳化硅/碳纤维复合材料的方法,中国发明专利(公开号201110156256.8)公开了一种碳化硅/碳纤维复合材料热压烧结的方法。两种方法以热压法为主,热压法烧结温度过高,能耗大。

发明内容

[0004] 为了克服上述现有技术存在的缺陷,本发明的目的在于提供一种短切碳纤维/碳化硅复合材料及其制备方法,该方法操作简单,烧结温度低,适合工业化大规模生产;经该方法制得的复合材料具有高比强度、高耐热、抗氧化性能。

[0005] 本发明是通过以下技术方案来实现:

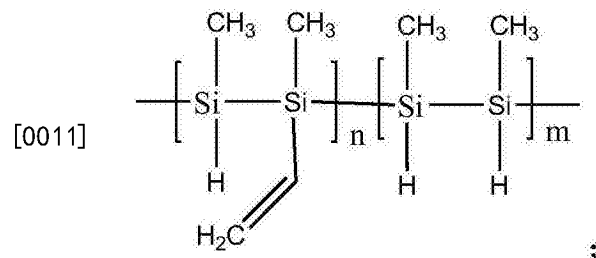
[0006] 本发明公开的一种短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 1) 以质量份数计,取20~50份碳化硅前躯体,20~40份短切碳纤维及30~40份填料,充分混合后,加溶剂混匀制得浆料;

[0008] 2) 将浆料分散均匀后倒入模具中,在4~10MPa、100~300℃的条件下真空压制1~3h,制得固化样,将固化样继续在4~10MPa、450~600℃的条件下真空压制1~2h,制得胚体;

[0009] 3) 在氮气或惰性气体保护下,将胚体于800~1600℃下烧结处理1~4h,随炉冷却,制得短切碳纤维/碳化硅复合材料。

[0010] 所述碳化硅前躯体的结构如下:



[0012] 其中, $m:n=2\sim 20$ 。

[0013] 在所述碳化硅前躯体中还含有能够增加材料功能性的B、N、Al或Zr元素。

[0014] 所述短切碳纤维为聚丙烯腈碳纤维、沥青基碳纤维或石墨纤维的一种或几种。

[0015] 所述短切碳纤维的长度为0.3~3mm,直径为5~9 μm 。

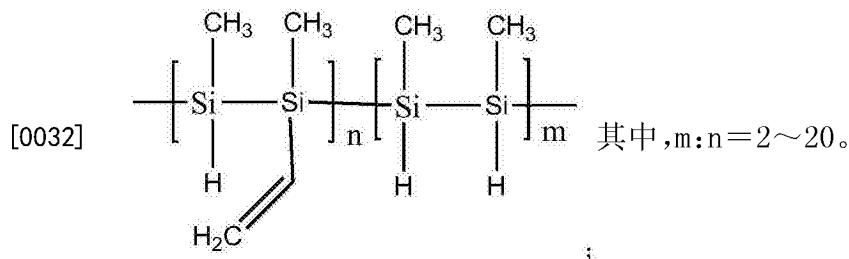
- [0016] 所述填料为平均粒径为0.5~1 μ m的陶瓷微粉。
- [0017] 所述陶瓷微粉为碳化硅微粉、氮化硼微粉或氮化铝微粉中的一种或几种。
- [0018] 所述溶剂为正己烷、石油醚或甲苯。
- [0019] 步骤3)中,在氮气惰性气体保护下,将胚体自室温起,以3~20 $^{\circ}$ C/min的升温速率升温至800~1600 $^{\circ}$ C进行烧结处理。
- [0020] 本发明还公开了采用上述方法制得的短切碳纤维/碳化硅复合材料。
- [0021] 与现有技术相比,本发明具有以下有益的技术效果:
- [0022] 本发明公开的短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,采用短切碳纤维作为增韧纤维,以碳化硅前驱体为主要粘结剂和碳化硅来源,加以填料充分混合均匀,然后使用低温加压固化(先4~10MPa、100~300 $^{\circ}$ C真空压制,然后于4~10MPa、500~600 $^{\circ}$ C真空压制,除去小分子,保证胚体致密性)、中高温烧结(800~1600 $^{\circ}$ C下烧结)的方法制备得到短切碳纤维/碳化硅复合材料。该方法具有操作简便,烧结温度低的特点,制成的材料具有高比强度、高耐热、抗氧化性能,多种粉体的加入可满足不同使用要求。

附图说明

- [0023] 图1为实施例1制得的短切碳纤维/碳化硅复合材料断面的扫描电镜照片。

具体实施方式

- [0024] 下面结合具体的实施例对本发明做进一步的详细说明,所述是对本发明的解释而不是限定。
- [0025] 本发明公开的一种短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0026] (1) 首先将碳化硅前驱体(20~50wt%)、短切碳纤维(20~40wt%)、填料(30~40wt%)进行混合,用溶剂(正己烷、石油醚、甲苯)调配成较稠的泥浆状浆料。
- [0027] (2) 对浆料进行分散、均匀化处理0.5~2h。
- [0028] (3) 将均匀处理后的浆料倒入模具中,置于真空压机中,在4~10MPa、100~300 $^{\circ}$ C条件下真空压制,得到固化样。
- [0029] (4) 将固化样在真空压机中,在4~10MPa,500~600 $^{\circ}$ C的条件下,继续真空压制2~4h,除去小分子,并使胚体进一步致密。
- [0030] (5) 在氮气或者惰性气体条件下烧结,升温速率3~20 $^{\circ}$ C/min,烧结温度800~1600 $^{\circ}$ C,保温时间1~4h,随炉冷却,得到短切碳纤维/碳化硅复合材料。
- [0031] 本发明所用的碳化硅前驱体采用中国发明专利(公开号CN102093564B)碳化硅陶瓷前驱体热固性碳化硅前驱体树脂的制备方法合成,具有如下结构:



- [0033] 步骤(1)所述的碳化硅前驱体可含B、N、Al、Zr等元素,增加材料的功能性。

[0034] 步骤(1)所述的纤维为聚丙烯腈碳纤维、沥青基碳纤维或石墨纤维的一种或几种,长度为0.3~3mm,直径为5~9 μm ,优选为6.9 μm 。

[0035] 步骤(1)所述的填料为碳化硅微粉、氮化硼微粉、氮化铝微粉中的一种或几种任意比例的混合物,平均粒径为0.5~1 μm 。

[0036] 实施例1

[0037] 一种短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0038] 1) 按100份质量份数计,分别称取聚丙烯腈碳纤维20份,碳化硅前驱体50份($m:n=3$),碳化硅粉30份,加少量石油醚调节粘度,分散、均匀化处理1h,形成均一的浆料。

[0039] 2) 将浆料倒入模具中,模具置于压机下4MPa进行压制,250 $^{\circ}\text{C}$ 下真空固化处理120min;将固化物继续在真空压机中,于4MPa、500 $^{\circ}\text{C}$ 下真空压制2h,除去小分子,并使胚体进一步致密。

[0040] 3) 在 N_2 条件下烧结,自室温起,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至1000 $^{\circ}\text{C}$,保温时间1h,随炉冷却,得到短切碳纤维/碳化硅复合材料。

[0041] 参见图1,为本实施例制得的短切碳纤维/碳化硅复合材料断面5000倍扫描电镜照片,从图中可以看出,纤维均匀分散在复合材料内,材料内部孔隙率较小。

[0042] 实施例2

[0043] 一种短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0044] 1) 按100份质量份数计,分别称取沥青基碳纤维30份,碳化硅前驱体50份($m:n=5$),氮化铝粉20份,加少量正己烷调节粘度,分散、均匀化处理1h,形成均一的浆料。

[0045] 2) 将浆料倒入模具中,模具置于压机下6MPa进行压制,250 $^{\circ}\text{C}$ 下真空固化处理2h,将固化物继续在真空压机中,于6MPa、450 $^{\circ}\text{C}$ 真空压制3h,除去小分子,并使胚体进一步致密。

[0046] 3) 在 N_2 条件下烧结,自室温起,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至1200 $^{\circ}\text{C}$,保温时间1h,随炉冷却,得到短切碳纤维/碳化硅复合材料。

[0047] 实施例3

[0048] 一种短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0049] 1) 按100份质量份数计,分别称取石墨纤维40份,碳化硅前驱体30份($m:n=6$),氮化硅粉30份,加少量石油醚调节粘度,分散、均匀化处理1h,形成均一的浆料。

[0050] 2) 将浆料倒入模具中,模具置于压机下8MPa进行压制,250 $^{\circ}\text{C}$ 下真空固化处理2h,将固化物继续在真空压机中,于8MPa、500 $^{\circ}\text{C}$ 真空压制2h,除去小分子,并使胚体进一步致密。

[0051] 3) 在 N_2 条件下烧结,自室温起,以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至1400 $^{\circ}\text{C}$,保温时间2h,随炉冷却,得到短切碳纤维/碳化硅复合材料。

[0052] 实施例4

[0053] 一种短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0054] 1) 按100份质量份数计,分别称取聚丙烯腈碳纤维30份,碳化硅前驱体40份($m:n=9$),氮化硼粉30份,加少量甲苯调节粘度,分散、均匀化处理1h,形成均一的浆料。

[0055] 2) 将浆料倒入模具中,模具置于压机下10MPa进行压制,250 $^{\circ}\text{C}$ 保温2h固化;将固化物继续在真空压机中,于10MPa、450 $^{\circ}\text{C}$ 真空压制1h,除去小分子,并使胚体进一步致密。

[0056] 3) 在N₂条件下烧结,自室温起,以3℃/min的升温速率升温至1600℃,保温时间1h,随炉冷却,得到短切碳纤维/碳化硅复合材料。

[0057] 实施例5

[0058] 一种短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0059] 1) 按100份质量份数计,分别称取聚丙烯腈碳纤维10份、石墨纤维20份,碳化硅前驱体40份(m:n=2),碳化硅微粉15份、氮化硼微粉15份,加少量正己烷调节粘度,分散、均匀化处理1h,形成均一的浆料。

[0060] 2) 将浆料倒入模具中,模具置于压机下6MPa进行压制,100℃保温3h固化;将固化物继续在真空压机中,于10MPa、450℃真空压制1h,除去小分子,并使胚体进一步致密。

[0061] 3) 在氩气条件下烧结,自室温起,以5℃/min的升温速率升温至1600℃,保温时间1h,随炉冷却,得到短切碳纤维/碳化硅复合材料。

[0062] 实施例6

[0063] 一种短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0064] 1) 按100份质量份数计,分别称取沥青基碳纤维20份、石墨纤维20份,碳化硅前驱体20份(m:n=2),氮化铝微粉30份、氮化硼微粉10份,加少量石油醚调节粘度,分散、均匀化处理1h,形成均一的浆料。

[0065] 2) 将浆料倒入模具中,模具置于压机下4MPa进行压制,300℃保温1h固化;将固化物继续在真空压机中,于4MPa、600℃真空压制1h,除去小分子,并使胚体进一步致密。

[0066] 3) 在氩气条件下烧结,自室温起,以8℃/min的升温速率升温至800℃,保温时间4h,随炉冷却,得到短切碳纤维/碳化硅复合材料。

[0067] 实施例7

[0068] 一种短切碳纤维/碳化硅复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0069] 1) 按100份质量份数计,分别称取聚丙烯腈碳纤维30份、沥青基碳纤维10份、石墨纤维10份,碳化硅前驱体20份(m:n=20),氮化铝微粉10份、氮化硼微粉20份,加少量甲苯调节粘度,分散、均匀化处理1h,形成均一的浆料。

[0070] 2) 将浆料倒入模具中,模具置于压机下10MPa进行压制,200℃保温2h固化;将固化物继续在真空压机中,于8MPa、500℃真空压制1h,除去小分子,并使胚体进一步致密。

[0071] 3) 在氩气条件下烧结,自室温起,以10℃/min的升温速率升温至1200℃,保温时间2h,随炉冷却,得到短切碳纤维/碳化硅复合材料。

[0072] 对本发明实施例1~3制得的短切碳纤维/碳化硅复合材料进行密度、强度及800℃空气条件失重测试,数据结果如表1所示:

[0073] 表1短切碳纤维/碳化硅复合材料部分实施例测试结果

[0074]

实施例	密度/(g/cm ³)	强度/MPa	800℃空气条件失重/%
1	1.87	77	20%
2	1.80	102	16%
3	1.95	90	8%

[0075] 从表1中可以看出,本发明制得的短切碳纤维/碳化硅复合材料具有高比强度、高耐热、抗氧化性能。

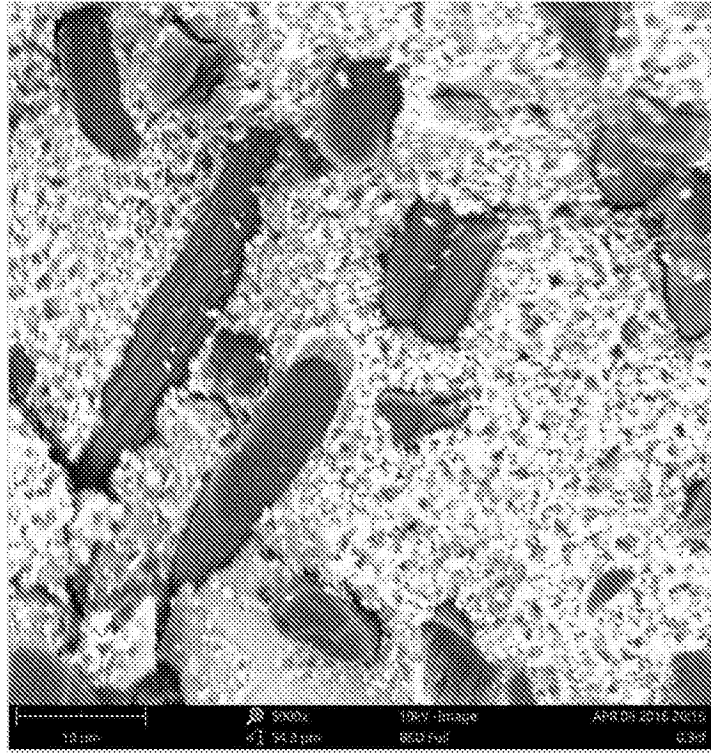


图1